

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 0 3 0 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 0 3 0 5]

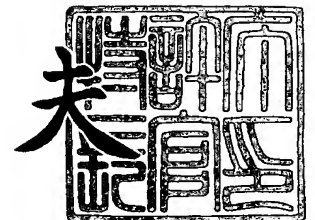
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2971

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/00
G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 西川 秀幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大川 敦裕

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶組成物、重合物、位相差板、及び楕円偏光板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二軸性液晶化合物と屈折率制御剤を含む二軸性液晶組成物であって、二軸性液晶組成物の 3 軸方向の屈折率を大きい順に n_x 、 n_y 、 n_z とし、二軸性液晶組成物から屈折率制御剤を除外して得られる二軸性組成物の 3 軸方向の屈折率を大きい順に n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} としたとき、下記式 (I) を満足することを特徴とする二軸性液晶組成物。

式 (I)

$$(n_x - n_y) / (n_y - n_z) > (n_{x0} - n_{y0}) / (n_{y0} - n_{z0})$$

【請求項 2】 下記式 (II) 及び式 (III) の少なくとも一方を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の二軸性液晶組成物。

式 (II) $0.002 < (n_{y0} - n_{z0}) - (n_y - n_z) < 0.400$

式 (III) $0.002 < (n_x - n_y) - (n_{x0} - n_{y0}) < 0.400$

【請求項 3】 屈折率制御剤が、棒状の形状を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二軸性液晶組成物。

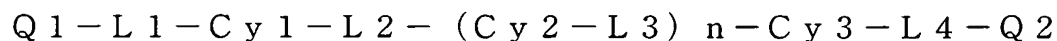
【請求項 4】 屈折率制御剤が、液晶相を発現することを特徴とする請求項 3 に記載の二軸性液晶組成物。

【請求項 5】 二軸性液晶化合物が、重合性基を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

【請求項 6】 屈折率制御剤が、重合性基を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

【請求項 7】 屈折率制御剤が、下記一般式 (VI) で表されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

一般式 (VI)



一般式 (VI) 中、 $Q1$ 及び $Q2$ はそれぞれ独立に重合性基であり、 $L1$ 及び $L4$ はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 $L2$ 及び $L3$ はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基であり、 $Cy1$ 、 $Cy2$ 及び $Cy3$ はそれぞれ独立に二価の環

状基であり、 n は0、1又は2である。

【請求項8】 二軸性液晶組成物が発現する二軸性液晶相が、二軸性ネマチック液晶相であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

【請求項9】 請求項5～7のいずれかに記載の二軸性液晶組成物を重合することにより得られる重合物。

【請求項10】 透明支持体上に、配向膜と、少なくとも一層の光学異方性層とを有する位相差板であって、光学異方性層が請求項1～8のいずれかに記載の二軸性液晶組成物を含有することを特徴とする位相差板。

【請求項11】 請求項10に記載の位相差板と、偏光膜とを有する楕円偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、位相差板の作製に非常に有用な二軸性液晶組成物に関し、特に、該二軸性液晶組成物の3軸方向の屈折率制御に関する。

また、本発明は、該二軸性液晶組成物から得られる重合物、並びに該二軸性液晶組成物を用いた位相差板及び楕円偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】

3軸方向の屈折率を制御した二軸性のフィルムは、偏光を利用する光学分野において有用である。特に液晶ディスプレイの分野では偏光をきめ細かく制御できるこのようなフィルムの重要性は高い。

このような光学的二軸性のフィルムを作製する場合、ポリマーから得られるフィルムを二軸延伸によって得る方法が一般的である（例えば、特許文献1参照）。このように二軸延伸によって二軸性のフィルムを得る場合には、3軸方向の屈折率を延伸倍率によって制御できるため、比較的容易に所望の屈折率に制御できる。

【0003】

一方、最近、二軸性の液晶を用いて二軸性フィルムを得る方法が提案されている（例えば、特許文献2及び特許文献3参照）。二軸性の液晶を用いた二軸性フィルムは、これまで多く用いられてきた二軸延伸フィルムと比較して、その膜厚を非常に薄くできるメリットを持つため、二軸性フィルムに二軸性液晶を用いることは、デバイスの薄層化や軽量化等に有用な手段である。

しかし、二軸性液晶を用いて二軸性フィルムを作製する場合には、3軸方向の屈折率が任意に制御できない問題が生じる。これは、得られる二軸性フィルムの3軸方向の屈折率が二軸性液晶を発現する化合物の3軸方向の屈折率により、ほぼ一義的に決まるからである。すなわち、二軸性フィルムの3方向の屈折率を所望の屈折率にするためには、所望の屈折率を有する二軸性液晶化合物を合成するしか方法がなかった。しかし、二軸性液晶を発現する化合物は、一軸性の液晶を発現する化合物と比べてその数が非常に少ないために（例えば、非特許文献1参照）、3方向の屈折率を任意に制御することは非常に困難であった。

【0004】

【特許文献1】

特開平2-264905号公報

【特許文献2】

特開2002-6138号公報

【特許文献3】

特開2002-174730号公報

【非特許文献1】

D. Demus、J. Goodby等著、「Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II」、WILEY-VCH社刊、p. 933-943

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、二軸性液晶組成物の3軸方向の屈折率を、二軸性液晶化合物を変えることなく任意に制御できる二軸液晶組成物を提供することにある。

る。さらに、本発明の目的は、該二軸性液晶組成物を用いた重合物、位相差板、及び楕円偏光板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、二軸性液晶組成物に適切な屈折率制御剤を添加し、3軸方向の屈折率を望ましい値にすることにより、解決できる。具体的には、下記(1)～(11)の発明によって解決される。

(1) 二軸性液晶化合物と屈折率制御剤を含む二軸性液晶組成物であって、二軸性液晶組成物の3軸方向の屈折率を大きい順に n_x 、 n_y 、 n_z とし、二軸性液晶組成物から屈折率制御剤を除外して得られる二軸性組成物の3軸方向の屈折率を大きい順に n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} としたとき、下記式(I)を満足することを特徴とする二軸性液晶組成物。

【0007】

式(I)

$$(n_x - n_y) / (n_y - n_z) > (n_{x0} - n_{y0}) / (n_{y0} - n_{z0})$$

【0008】

(2) 下記式(II)及び式(III)の少なくとも一方を満足することを特徴とする上記(1)に記載の二軸性液晶組成物。

【0009】

$$\text{式(II)} \quad 0.002 < (n_{y0} - n_{z0}) - (n_y - n_z) < 0.400$$

$$\text{式(III)} \quad 0.002 < (n_x - n_y) - (n_{x0} - n_{y0}) < 0.400$$

【0010】

(3) 屈折率制御剤が、棒状の形状を有する化合物を含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載の二軸性液晶組成物。

(4) 屈折率制御剤が、液晶相を発現することを特徴とする上記(3)に記載の二軸性液晶組成物。

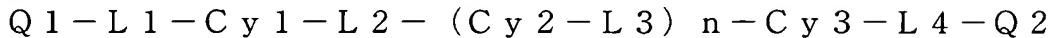
(5) 二軸性液晶化合物が、重合性基を有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

(6) 屈折率制御剤が、重合性基を有することを特徴とする上記(1)～(5)

のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

(7) 屈折率制御剤が、下記一般式 (VI) で表されることを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

一般式 (VI)



一般式 (VI) 中、Q1 及び Q2 はそれぞれ独立に重合性基であり、L1 及び L4 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、L2 及び L3 はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基であり、Cy1、Cy2 及び Cy3 はそれぞれ独立に二価の環状基であり、n は 0、1 又は 2 である。

(8) 二軸性液晶組成物が発現する二軸性液晶相が、二軸性ネマチック液晶相であることを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の二軸性液晶組成物。

【0011】

(9) 上記 (5) ~ (7) のいずれかに記載の二軸性液晶組成物を重合することにより得られる重合物。

(10) 透明支持体上に、配向膜と、少なくとも一層の光学異方性層とを有する位相差板であって、光学異方性層が上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の二軸性液晶組成物を含有することを特徴とする位相差板。

(11) 上記 (10) に記載の位相差板と、偏光膜とを有する楕円偏光板。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

[二軸性液晶化合物]

本発明の二軸性液晶組成物が含む二軸性液晶化合物は、光学的に二軸性を示す液晶化合物である。換言すれば、該化合物が形成する液晶相の 3 軸方向の屈折率 n_{x1} 、 n_{y1} 、 n_{z1} が異なり、例えば $n_{x1} > n_{y1} > n_{z1}$ の関係を満たす液晶化合物である。

【0013】

本発明に用いられる液晶化合物を位相差板に用いる場合には、上記の性質を持

つと同時に、均一な欠陥のない配向のために、良好なモノドメイン性を示すものが望ましい。モノドメイン性が悪い場合には、得られる構造がポリドメインとなり、ドメイン同士の境界に配向欠陥が生じ、光を散乱するようになる。これは、位相差板の透過率低下にもつながるので望ましくない。

【0014】

本発明に用いる液晶化合物が示す二軸性液晶相としては、二軸性ネマチック相、二軸性スメクチックA相、二軸性スメクチックC相を挙げることができる。これらの液晶相の中では、良好なモノドメイン性を示す二軸性ネマチック相（Nb相）が好ましい。二軸性ネマチック相とは、ネマチック液晶性化合物がとり得る液晶相の一種であるが、液晶相の空間をx軸、y軸、z軸で定義した際、該液晶化合物がy軸を中心にしたxz平面の自由回転も、z軸を中心にしたxy平面の自由回転も禁止されている状態を示す。

【0015】

本発明に用いる液晶化合物は、低分子液晶化合物でもよいし、高分子液晶化合物でもよい。

液晶化合物を位相差板に用いる場合には、低分子化合物ならば、配向固定を行うために、重合性の化合物であることが好ましい。また、高分子の化合物ならば、配向の固定を行うために、重合性の化合物であることが好ましいが、ガラス転移点が30℃以上の場合には、必ずしも重合性である必要はない。

【0016】

本発明では、一種類の二軸性液晶化合物を用いてもよいし、二種類以上の二軸性液晶化合物を併用して用いてもよい。例えば、重合性の二軸性液晶化合物と非重合性の二軸性液晶化合物とを併用することも可能である。また、低分子液晶化合物と高分子液晶化合物を併用することも可能である。さらに、単独では二軸性液晶相を発現しない化合物を2種以上混合させることで二軸性液晶相を発現するようになる二軸性液晶混合物を用いることも可能である。

【0017】

二軸性液晶化合物の具体例としては、例えば、有機合成化学、第49巻、第5号（1991）の124～143頁に記載の化合物、D. W. Bruceらの研

究報告 [AN EU-SPONSORED 'OXFORD WORKSHOP ON BIAXIAL NEMATICS' (St Benet's Hall, University of Oxford 20-22 December, 1996)、p157-293]、S. CHANDRASEKHAR等の研究報告 [A Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystal; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, Vol. 165, pp. 123-130]、D. Demus、J. Goodby等著 [Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II、WILEY-VCH社刊、pp933-943]等に記載の化合物を挙げられる。該化合物に重合性基を導入して用いることもできる。

【0018】

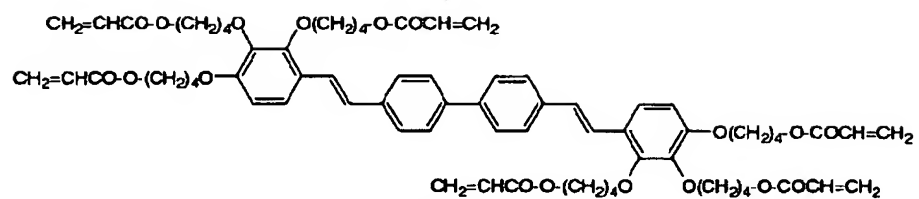
本発明に用いることのできる重合性基を有する低分子液晶性化合物の具体例としては、例えば、特開2002-174730号公報に記載の化合物が挙げられる。

また、上記以外で、本発明で好ましく用いることのできる低分子液晶化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

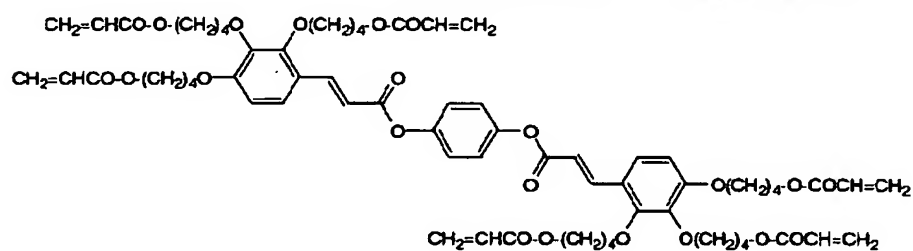
【0019】

【化1】

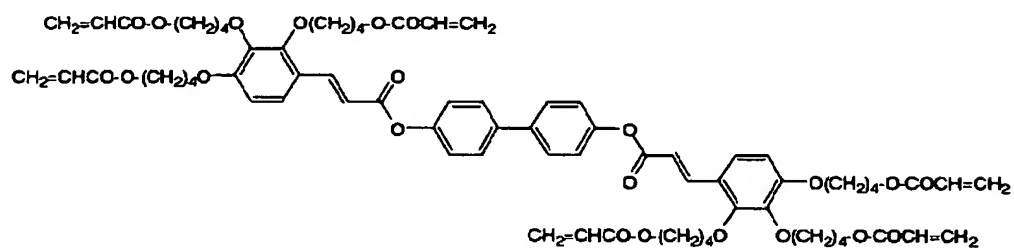
m-1



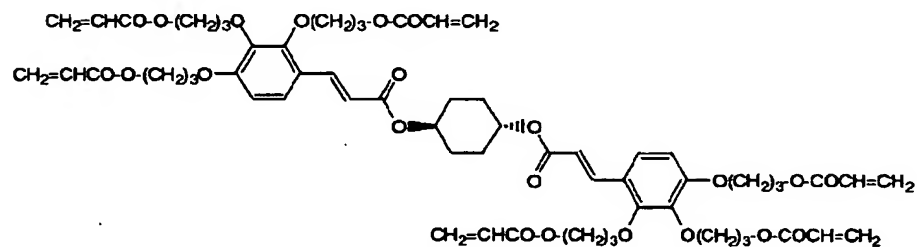
m-2



m-3

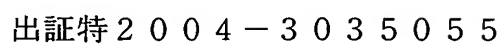


m-4

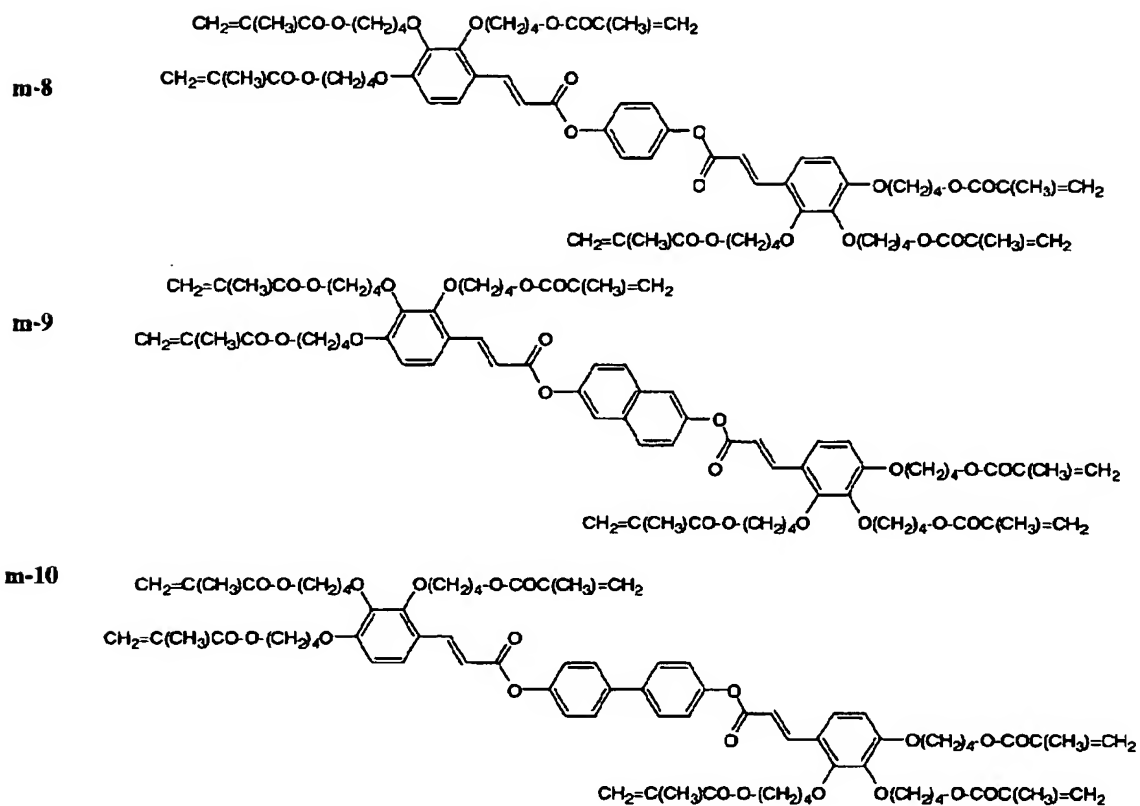


【0020】

m-5



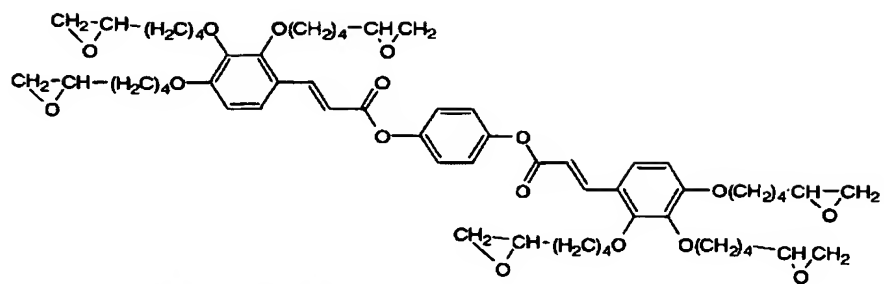
【化 3】



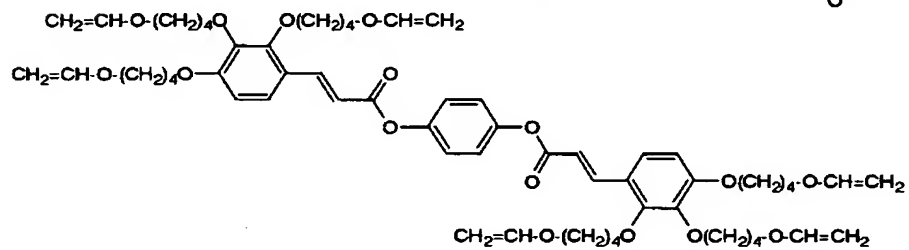
【 0 0 2 2 】

【化 4】

m-11



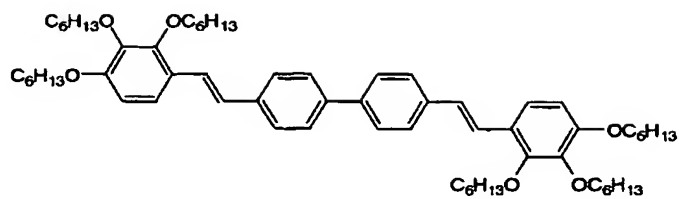
m-12



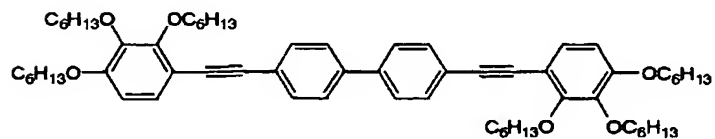
【 0 0 2 3 】

【化 5】

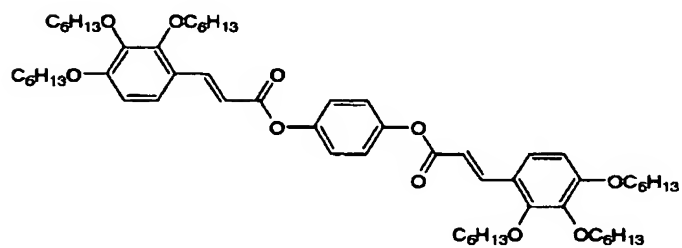
m-13



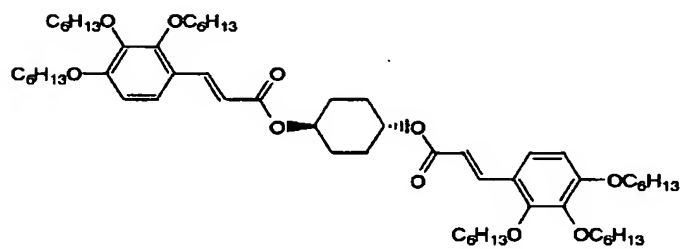
m-14



m-15

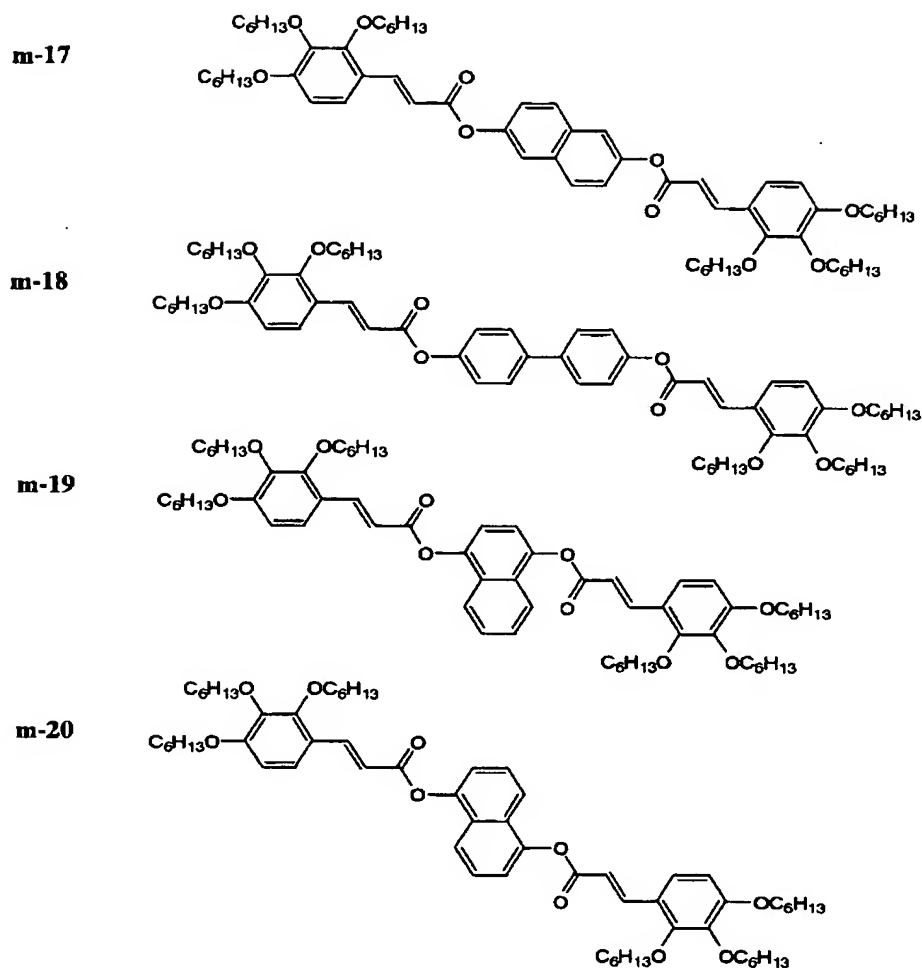


m-16



【 0 0 2 4 】

【化 6】



【0025】

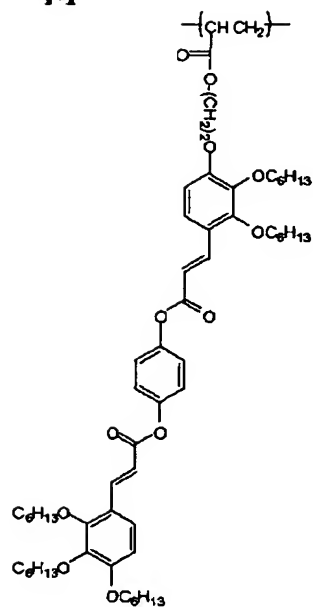
高分子の液晶化合物の具体例としては、例えば、H. F. L e u b e らの研究報告 [Optical investigations on a liquid-crystalline side-chain polymer with biaxial nematic and biaxial smectic A phase; Makromol. Chem., 1991, Vol.192, pp.1317-1328]、[New bilaterally linked mesogens in main-chain polymers with exhibition of biaxial fluctuation in nematic phase; Macromolecules, 1998, Vol.31, pp. 3537-3541] 等に記載の化合物が挙げられる。

また、上記以外で、本発明で好ましく用いることのできる高分子液晶化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

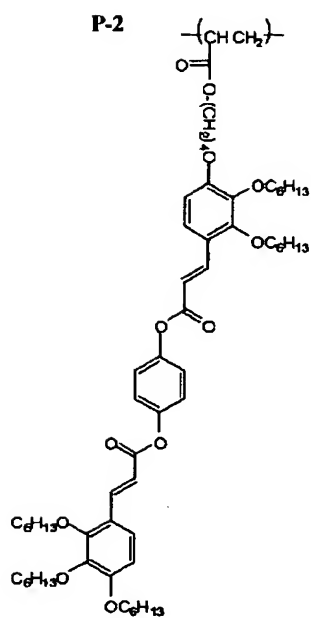
【0026】

【化 7】

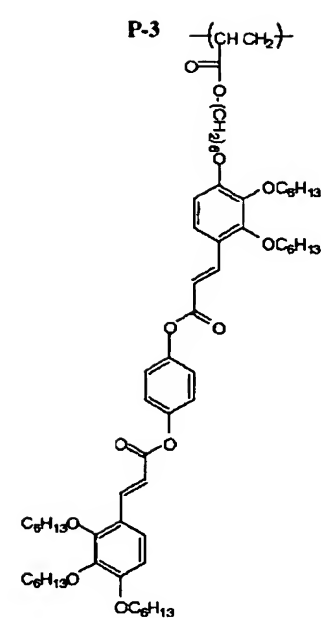
P-1



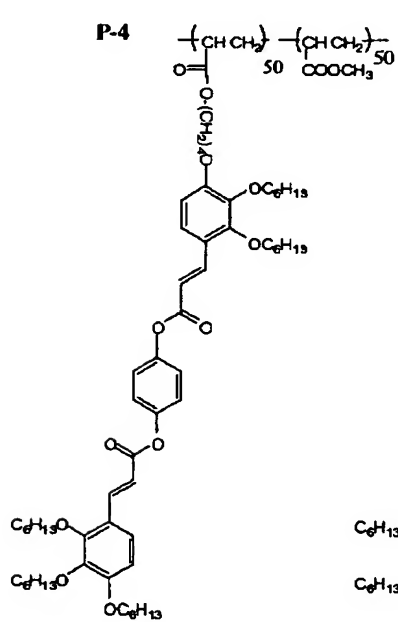
P-2



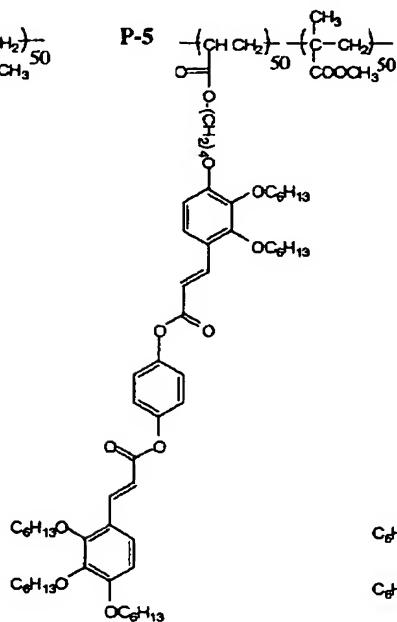
P-3



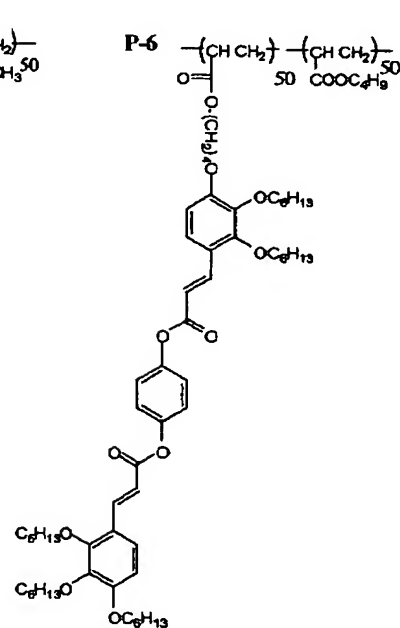
P-4



P-5

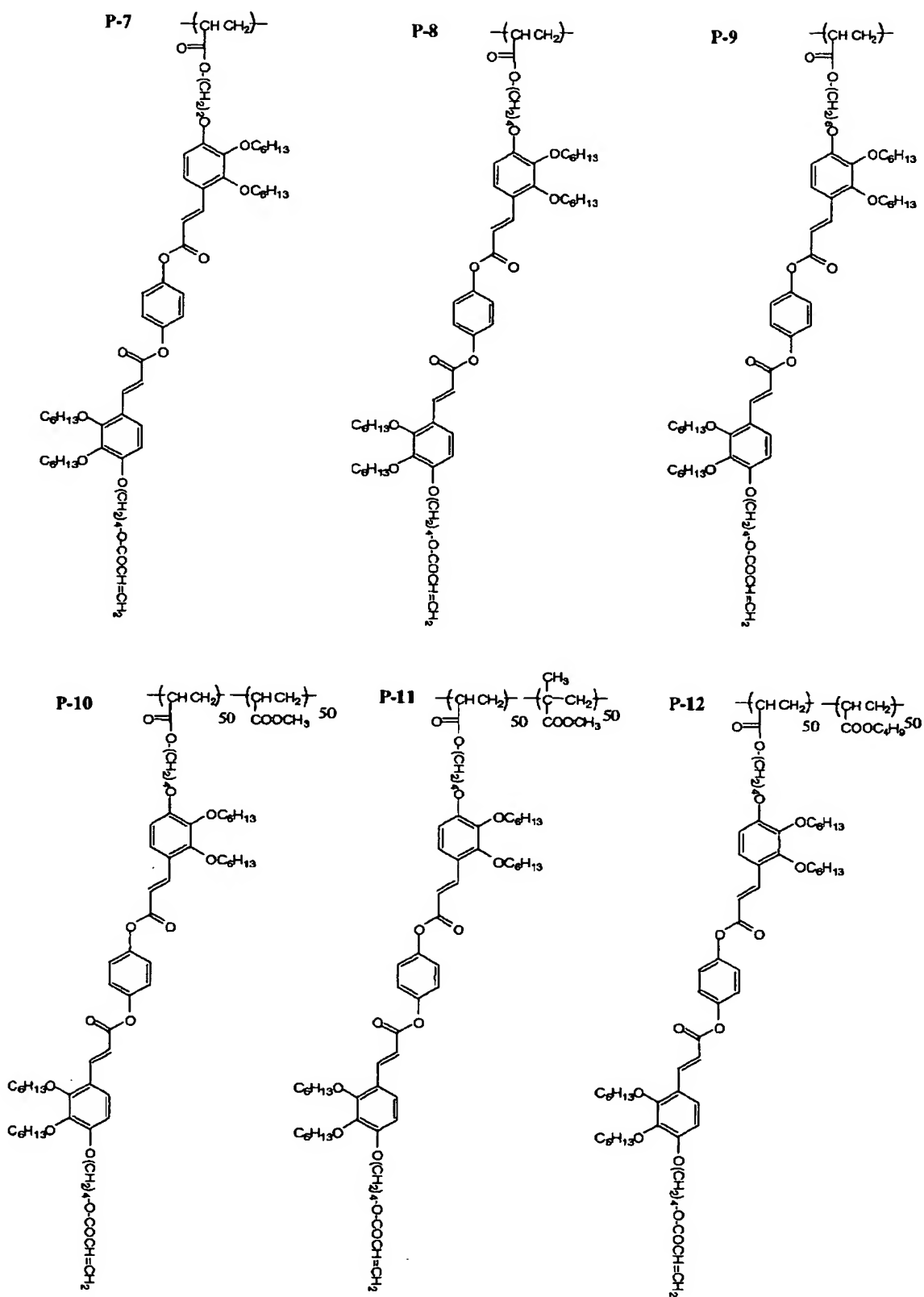


P-6



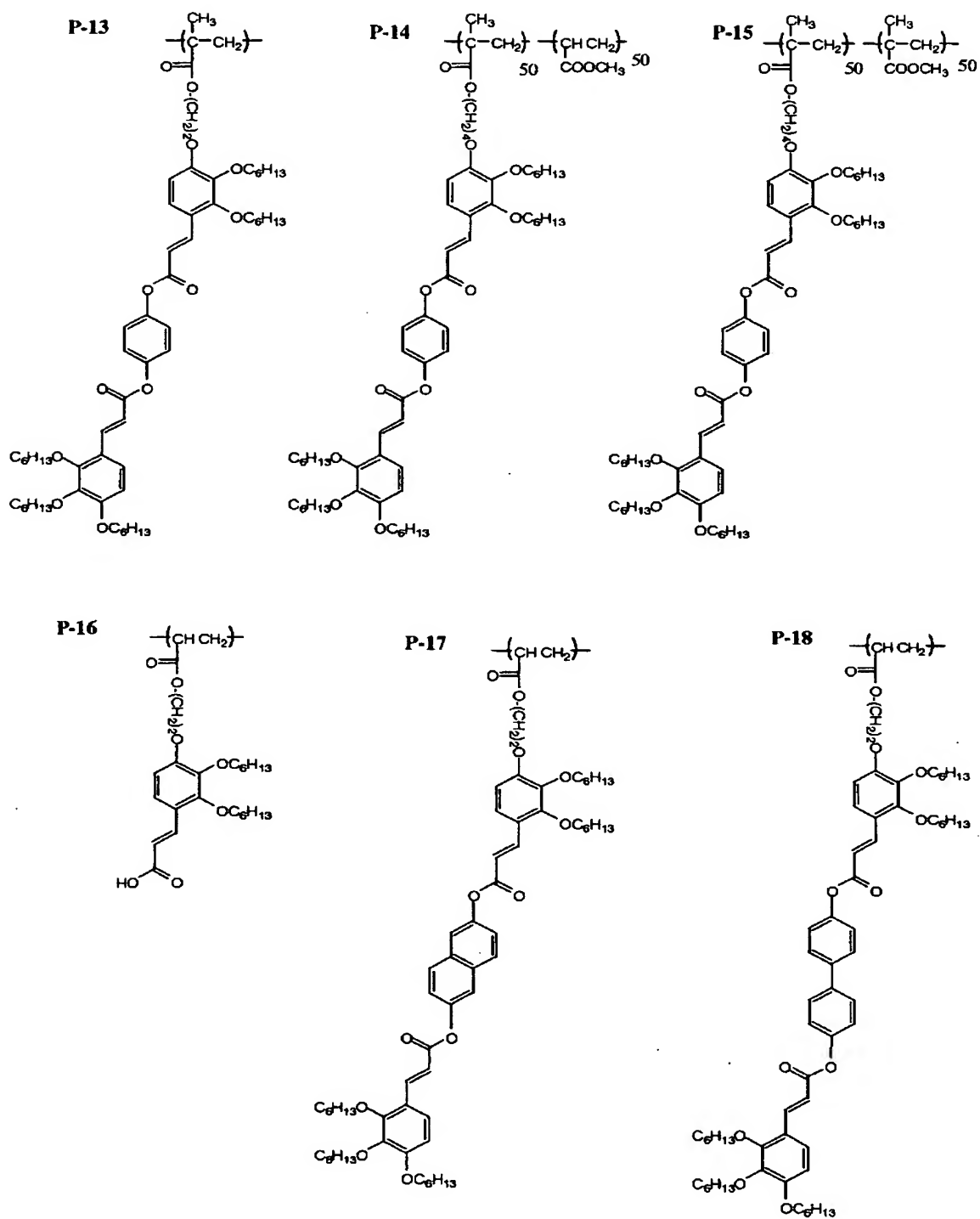
【 0 0 2 7 】

【化8】



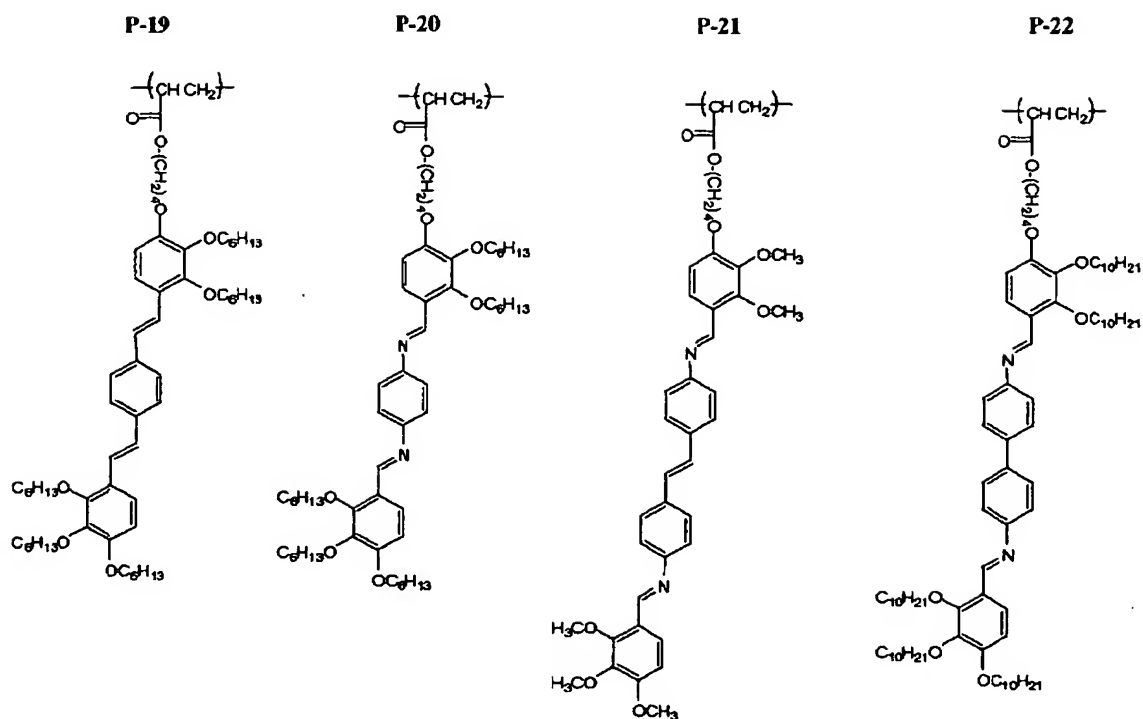
【 0 0 2 8 】

【化9】



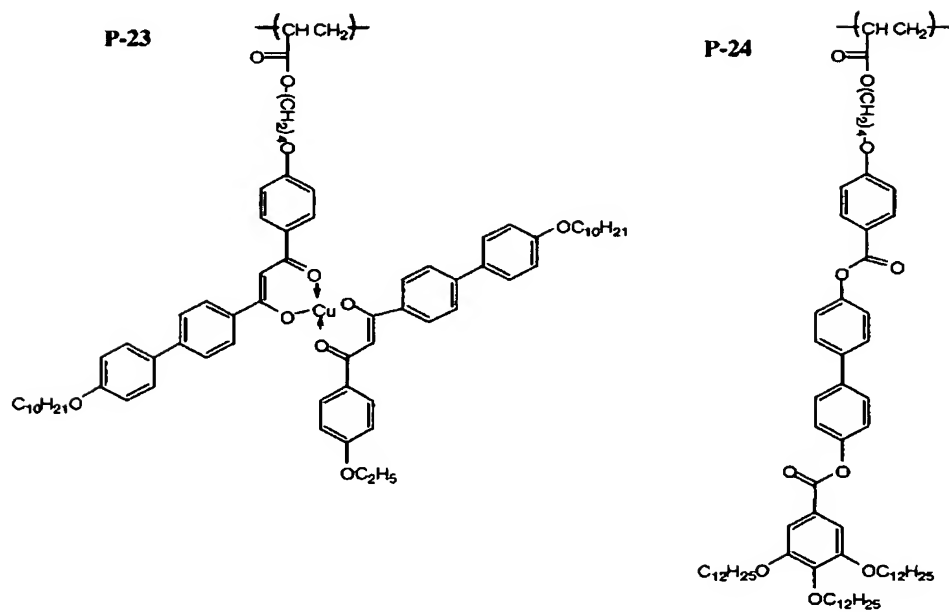
【0029】

【化10】



【0030】

【化11】



【0031】

[屈折率制御剤]

本発明で屈折率制御剤とは、二軸性液晶組成物に添加することで、該組成物の 3 軸方向の屈折率を変化させうる化合物を指す。

屈折率制御剤を添加することによって、二軸性液晶組成物が示す屈折率の変化は、下記式 (I) を満足する。さらに下記式 (II) 及び式 (III) の少なくとも一方を満たすことが好ましく、下記式 (IV) と式 (V) の少なくとも一方の式を満たすことがより好ましく、特に式 (II) と (III) の両式を満たすことがさらに好ましく、式 (IV) と (V) の両式を満たすことが最も好ましい。

【0032】

式 (I)

$$(n_x - n_y) / (n_y - n_z) > (n_{x0} - n_{y0}) / (n_{y0} - n_{z0})$$

【0033】

式 (II) $0.002 < (n_{y0} - n_{z0}) - (n_y - n_z) < 0.400$

式 (III) $0.002 < (n_x - n_y) - (n_{x0} - n_{y0}) < 0.400$

式 (IV) $0.005 < (n_{y0} - n_{z0}) - (n_y - n_z) < 0.100$

式 (V) $0.005 < (n_x - n_y) - (n_{x0} - n_{y0}) < 0.100$

【0034】

上記式 (I) ~ (IV) 中、 n_x 、 n_y 、 n_z は、二軸性液晶化合物と屈折率制御剤を含む二軸性液晶組成物の 3 軸方向の屈折率を指し、 $n_x > n_y > n_z$ の関係にある。また、 n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} は、 n_x 、 n_y 、 n_z の関係を有する二軸性液晶組成物から屈折率制御剤を除外して得られる二軸性組成物の 3 軸方向の屈折率を指し、 $n_{x0} > n_{y0} > n_{z0}$ の関係にある。

【0035】

二軸性液晶は、液晶化合物や液晶組成物に添加される添加剤によっては、 n_x 、 n_y 、 n_z や n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} の値が温度によって変化することもありうる。本発明ではそのような場合に上記の n_x 、 n_y 、 n_z 及び n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} は、それぞれの組成物が示す二軸性液晶相の上限温度から 20℃ 下で測定した値を指すこととする。どちらか一方の組成物の液晶温度範囲が 20℃ 以下の場合は液晶相の上限温度から 10℃ 下で測定した値、どちらか一方の組成物の液晶温度範囲が 10℃ 以下の場合は上限温度から 5℃ 下で測定した値、どちらか

一方の組成物の液晶温度範囲が5℃以下の場合は2℃下で測定した値を指す。

【0036】

屈折率制御剤は、棒状の形状を有する化合物であることが好ましい。

棒状の形状を有する化合物とは、芳香族環もしくは脂肪族環をコアにもつ棒状の分子構造を有する化合物であり、棒状分子に置換基を導入した化合物、さらには棒状分子の側鎖部を他の置換基で置き換えた化合物でもよい。

【0037】

その置換基としては、水素原子、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる）、アリール基（例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる）、置換もしくは無置換のアミノ基（例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる）、アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる）、カルバモイル基（例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基

、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基(例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

【0038】

また、棒状分子の側鎖部とは、芳香族環もしくは脂肪族環に置換した置換基であり、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アミノ基(例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(例えば

、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、カルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、カルボキシ基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)を指す。

【0039】

屈折率制御剤は、棒状の形状を有し、さらに液晶相を発現しうる化合物、すなわち棒状液晶化合物であることが好ましい。

棒状液晶化合物としては、例えば、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類を挙げることができる。

棒状液晶化合物が発現する液晶相としては、詳しくは液晶便覧(丸善(株)2000年発行)第2章などに記載されており、例えば、ネマチック相、コレステリック相、スメクチック相を挙げることができる。棒状液晶相としては、特に、ネマチック相が好ましい。

【0040】

屈折率制御剤は、二軸性液晶化合物の配向を固定するために、重合性基を有することが好ましく、特に重合性基を有する棒状液晶化合物であることが好ましい。

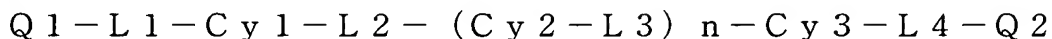
重合性基を有する棒状液晶化合物としては、Makromol. Chem., 190巻、2255頁(1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁(1993年)、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、世界特許(WO)95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、

同 7-110469 号、同 11-80081 号、及び特願 2001-64627 号などに記載の化合物を用いることができる。

【0041】

屈折率制御剤としては、特に下記一般式 (VI) で表わされる棒状液晶化合物であることが好ましい。

一般式 (VI)



一般式 (VI) 中、Q1 及び Q2 はそれぞれ独立に重合性基であり、L1 及び L4 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、L2 及び L3 はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基であり、Cy1、Cy2 及び Cy3 はそれぞれ独立に二価の環状基であり、n は 0、1 又は 2 である。

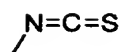
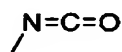
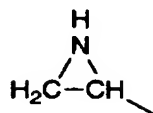
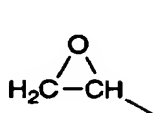
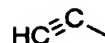
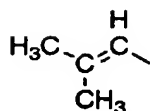
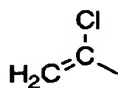
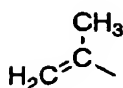
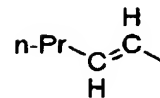
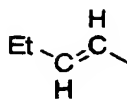
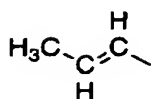
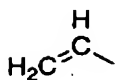
【0042】

以下、一般式 (VI) で表される重合性棒状液晶化合物についてさらに説明する。

一般式 (VI) 中、Q1 及び Q2 はそれぞれ独立に重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合（開環重合を含む）又は縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応又は縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

【0043】

【化 12】



【0044】

一般式 (VI) 中、L 1 及び L 4 はそれぞれ独立に二価の連結基である。L 1 及び L 4 はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}1-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R 1 は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基又は水素原子である。

【0045】

上記組み合わせからなる二価の連結基のうち好ましい例を以下に示す。ここで、左側が Q (Q 1 又は Q 2) に、右側が Cy (Cy 1 又は Cy 3) に結合する。

L-1: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$

L-2: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L-3: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$

L-4: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$ 二価の環状基 $-$

- L-5: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-CO-O-
- L-6: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-O-CO-
- L-7: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-
- L-8: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-
- L-9: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-
- L-10: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-
- L-11: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-CO-O-
- L-12: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-O-CO-
- L-13: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-
- L-14: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-
- L-15: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-
- L-16: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-
- L-17: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-CO-O-
- L-18: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-O-CO-
- L-19: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-
- L-20: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-
- L-21: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

【0046】

上記二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置

換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基を意味する。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、及び置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基及びアルケニレン基がさらに好ましい。

アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の炭素数は1乃至12であることが好ましく、2乃至10であることがさらに好ましく、2乃至8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルケニレン基は、分岐を有していてもよい。アルケニレン基の炭素数は2乃至12であることが好ましく、2乃至10であることがさらに好ましく、2乃至8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルキニレン基は、分岐を有していてもよい。アルキニレン基の炭素数は2乃至12であることが好ましく、2乃至10であることがさらに好ましく、2乃至8であることがもっとも好ましい。

置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、プロピレン、ブタメチレン、1-メチルブタメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2-ブテニレン、2-ブチニレンなどが上げられる。

【0047】

上記二価の環状基の定義及び例は、後述するCy1、Cy2及びCy3の定義及び例と同様である。

上記R1は、炭素原子数1から4のアルキル基又は水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。

【0048】

一般式(VI)中、L2及びL3はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基であ

る。L 2 及び L 3 はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_2-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基又は単結合であることが好ましい。上記 R 2 は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基又は水素原子であり、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基又は水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。二価の鎖状基、及び二価の環状基については L 1 及び L 4 の定義と同義である。

【0049】

一般式 (VI) 中、 n は 0、1 又は 2 である。 n が 2 の場合、二つの L 3 は同じであっても異なってもよく、二つの Cy 2 も同じであっても異なってもよい。 n は 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがさらに好ましい。

【0050】

一般式 (VI) 中、Cy 1、Cy 2 及び Cy 3 は、それぞれ独立に、二価の環状基である。

環状基に含まれる環は、5 員環、6 員環、又は 7 員環であることが好ましく、5 員環又は 6 員環であることがさらに好ましく、6 員環であることがもっとも好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。

環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環及びナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。

【0051】

ベンゼン環を有する環状基としては、1, 4-フェニレンが好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1, 5-ジイル及びナフタレン-2, 6-ジイルが好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては 1, 4-シクロヘキシレンであることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2, 5-ジイルが好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2, 5-ジイルが好ましい。

環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数が1乃至5のアルキル基、炭素原子数が1乃至5のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が1乃至5のアルコキシ基、炭素原子数が1乃至5のアルキルチオ基、炭素原子数が2乃至6のアシルオキシ基、炭素原子数が2乃至6のアルコシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数が2乃至6のアルキル置換カルバモイル基及び炭素原子数が2乃至6のアシルアミノ基が含まれる。

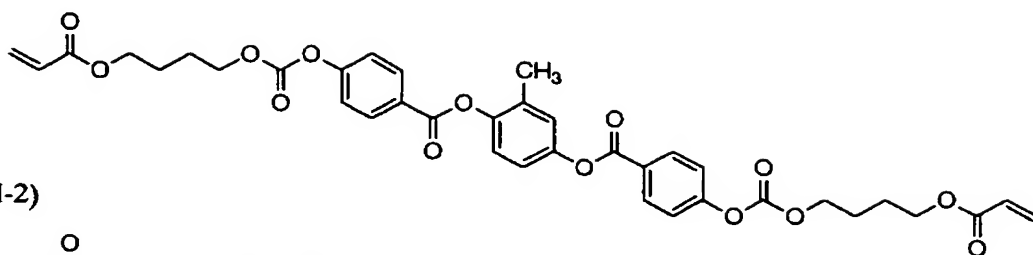
【0052】

以下に、一般式 (VI) で表される重合性液晶化合物の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

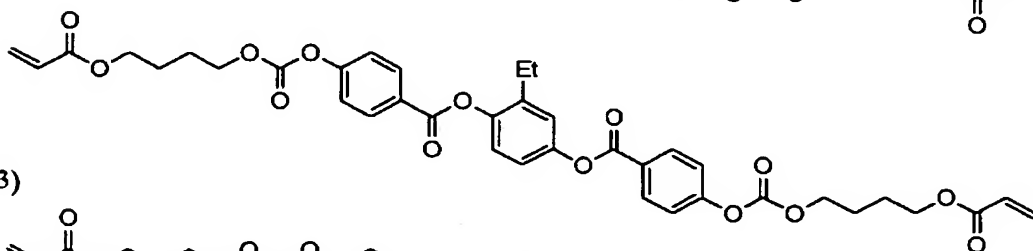
【0053】

【化 13】

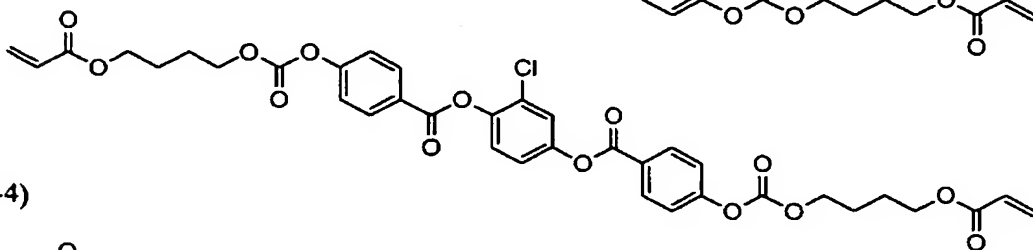
I-1)



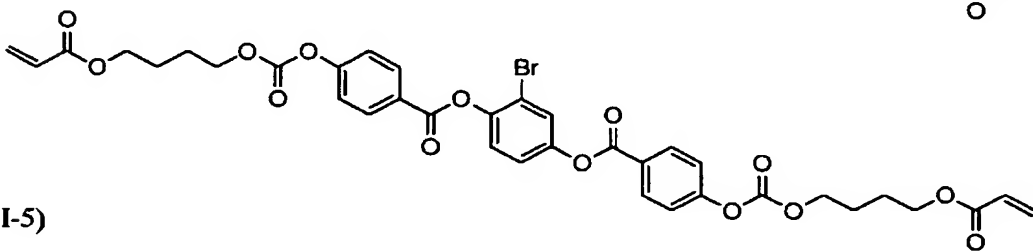
I-2)



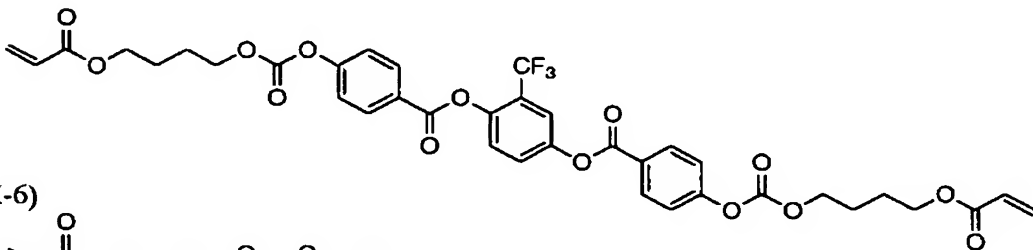
I-3)



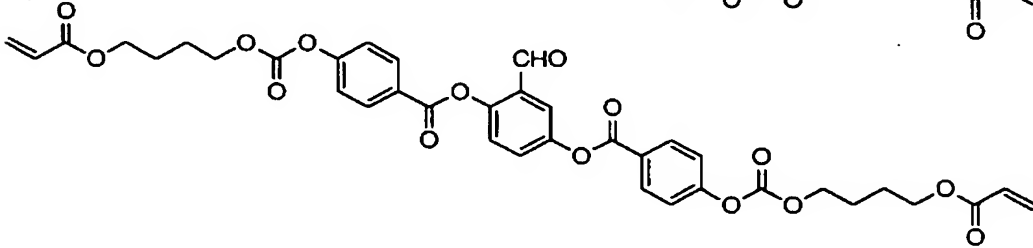
I-4)



I-5)



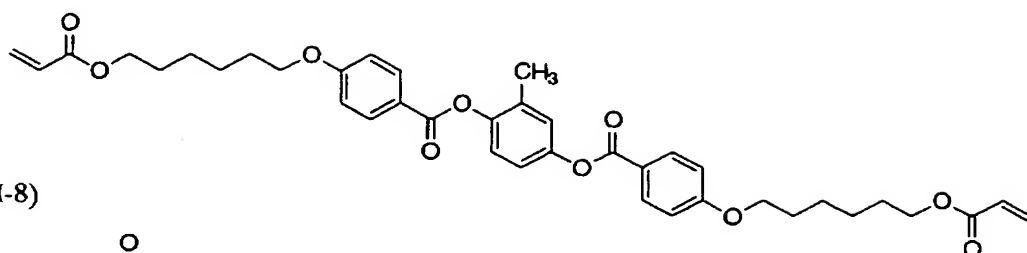
I-6)



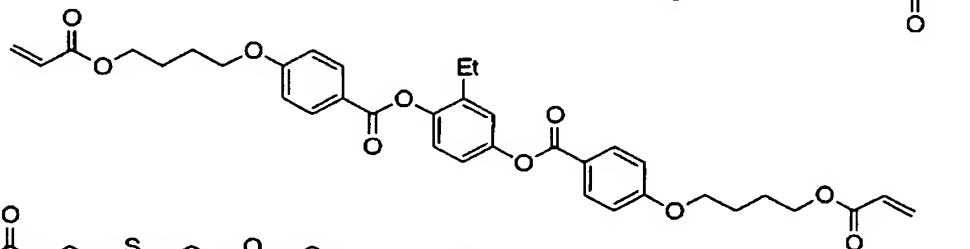
【 0 0 5 4 】

【化 14】

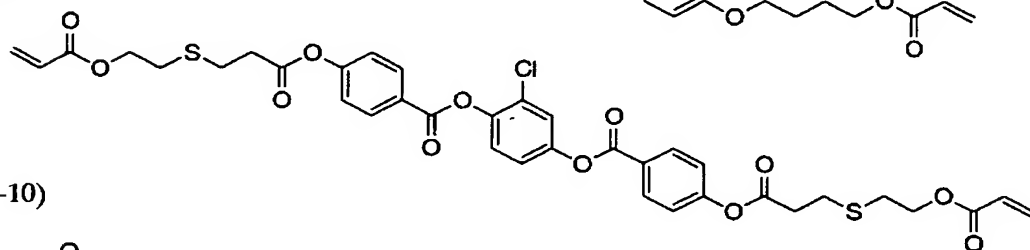
I-7)



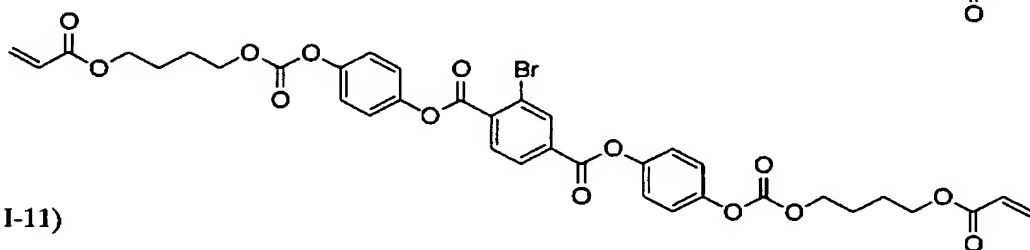
I-8)



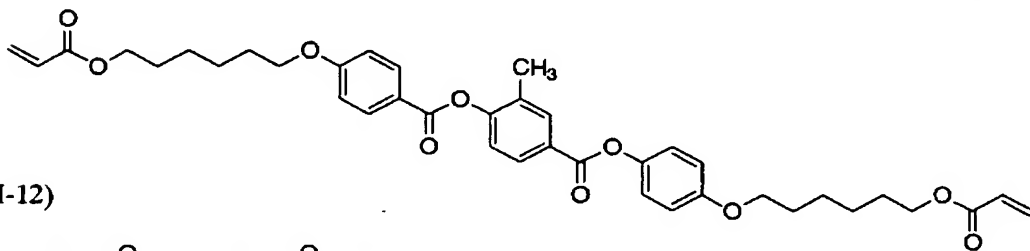
I-9)



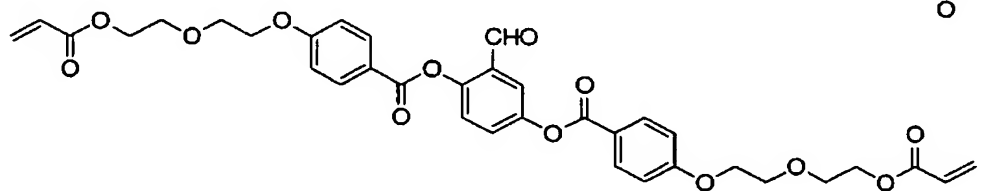
I-10)



I-11)



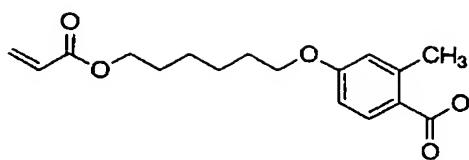
I-12)



【0055】

【化 15】

I-13)



I-14)



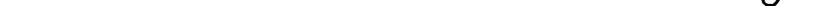
I-15)



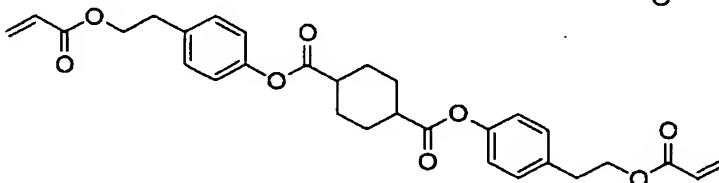
I-16)



I-17)



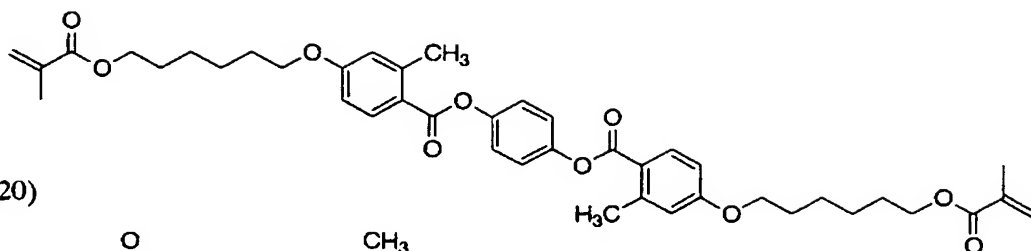
I-18)



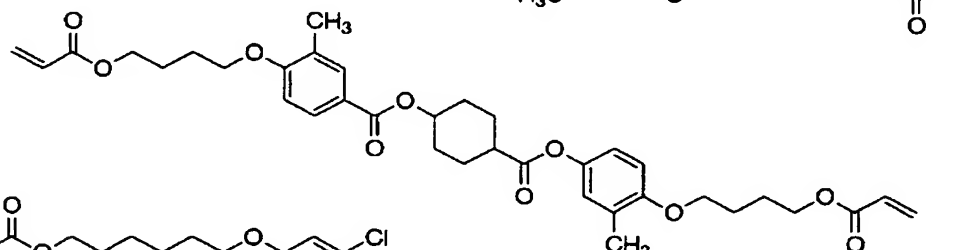
【0056】

【化 16】

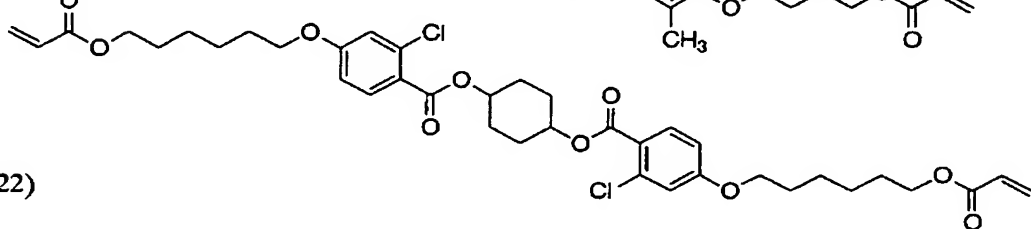
I-19)



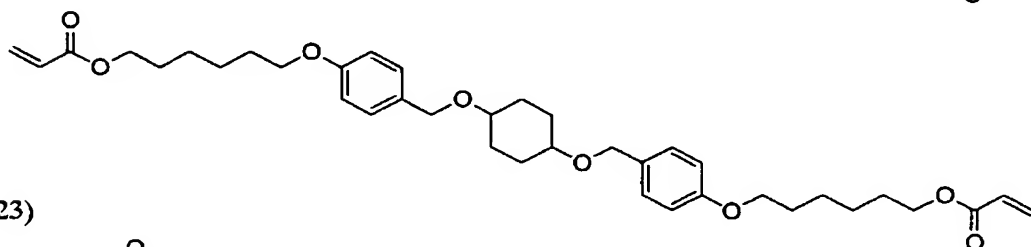
I-20)



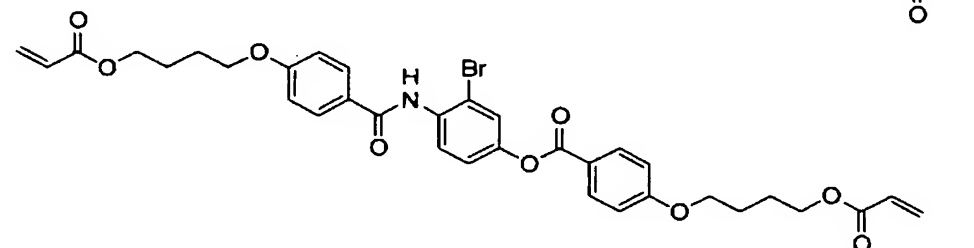
I-21)



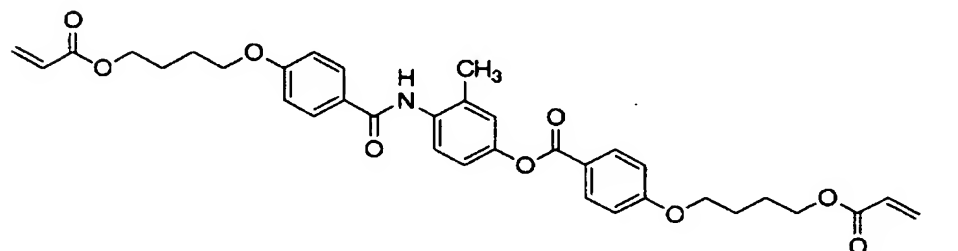
I-22)



I-23)



I-24)



【0057】

[液晶組成物]

本発明の二軸性液晶組成物の液晶温度範囲は、特に限定されないが、位相差板の製造適性等、液晶組成物の応用面から、10～250℃の範囲内に存在することが好ましく、10～150℃の範囲内に存在することがより好ましい。10℃未満であると液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げるために冷却工程等が必要となることがある。また200℃を越えると一旦液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性液体状態にするために高温を要し熱エネルギーの浪費、基板の変形、変質等からも不利になる。

【0058】

本発明の二軸性液晶組成物は、一度液晶相形成温度まで加熱し、次にその配向状態を維持したまま冷却することにより、その液晶状態における配向形態を損なうことなく固定化することができる。

また、二軸性液晶化合物及び屈折率制御剤の少なくとも一方が重合性基を有する場合には、さらに必要に応じて後述する重合開始剤等を添加し、組成物を重合させて得られる重合物は、配向状態を固定化する上で好ましい。該重合物は、組成物を液晶相形成温度まで加熱して重合させて、ついで冷却するより、液晶状態の二軸性を維持した重合物として得ることができ、光学異方性を有する層として位相差板など各種光学フィルムに用いることができる。

本発明で配向状態が固定化された状態とは、その配向が保持された状態が最も典型的、且つ好ましい態様ではあるが、それだけには限定されず、具体的には、通常0℃から50℃、より過酷な条件下では-30℃から70℃の温度範囲において、流動性が無く、また外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を指すものである。

なお、配向状態が最終的に固定化された際に、本発明の液晶組成物はもはや液晶性を示す必要はない。例えば、低分子の二軸性液晶化合物が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合又は架橋し、高分子量化して、液晶性を失ってもよい。

【0059】

[位相差板]

本発明の位相差板は、透明支持体上に設けた配向膜上に、本発明の二軸性液晶組成物を含む光学異方性層を形成することで作製することができる。

ここで、光学異方性層は、本発明の二軸性液晶組成物に必要な応じて他の添加剤を加え、該組成物を配向膜上に塗布した後、上記のように液晶状態の配向状態で固定化することで得ることができる。

二軸性液晶組成物から形成される光学的異方性層の厚さは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0060】

[光学異方性層の添加剤]

光学異方性層の形成にあたり二軸性液晶組成物に加えることができる添加剤の例としては、空気界面配向制御剤、ハジキ防止剤、重合開始剤、重合性モノマー等が挙げられる。

【0061】

[空気界面配向制御剤]

二軸性液晶化合物は、空気界面においては空気界面のプレチルト角で配向する。このプレチルト角は、 n_x 屈折率方向と空気界面がなすプレチルト角と n_y 屈折率方向と空気界面がなすプレチルト角と n_z 屈折率方向と空気界面がなすプレチルト角の3種類がある。このプレチルト角は、化合物の種類によりその程度が異なるために、目的に応じて、空気界面のプレチルト角を任意に制御する必要がある。

このプレチルト角の制御には、例えば、電場や磁場のような外場を用いることや添加剤を用いることができるが、添加剤を用いることが好ましい。

このような添加剤としては、炭素原子数が $6 \sim 40$ の置換又は無置換脂肪族基もしくは炭素原子数が $6 \sim 40$ の置換又は無置換脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基を、分子内に1本以上有する化合物が好ましく、分子内に2本以上有する化合物が更に好ましい。

【0062】

空気界面側の配向制御用添加剤の添加量としては、二軸性液晶化合物に対して、0.001質量%乃至20質量%が好ましく、0.01質量%乃至10質量%が更に好ましく、0.1質量%乃至5質量%が最も好ましい。

【0063】

[ハジキ防止剤]

二軸性液晶組成物に添加し、該組成物の塗布時のハジキを防止するための材料としては、一般に高分子化合物を好適に用いることができる。

使用するポリマーとしては、液晶性化合物の傾斜角変化や配向を著しく阻害しない限り、特に制限はない。

ポリマーの例としては、特開平8-95030号公報に記載があり、特に好ましい具体的ポリマー例としてはセルロースエステル類を挙げることができる。セルロースエステルの例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。二軸性液晶を示す化合物の配向を阻害しないように、ハジキ防止目的で使用されるポリマーの添加量は、二軸性液晶を示す化合物に対して一般に0.1～10質量%の範囲にあり、0.1～8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

【0064】

[重合開始剤]

本発明では、液晶性化合物はモノドメイン配向、つまり実質的に均一に配向している状態で固定されていることが好ましく、そのため重合性の液晶化合物を用いている場合には重合反応により液晶化合物を固定することが好ましい。

重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応と電子線照射による重合反応が含まれるが、熱により支持体等が変形、変質するのを防ぐためにも、光重合反応と電子線照射による重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、

同 2951758 号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーと p-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許 3549367 号明細書記載)、アクリジン及びフェナジン化合物(特開昭 60-105667 号公報、米国特許 4239850 号明細書記載)及びオキサジアゾール化合物(米国特許 4212970 号明細書記載)等が挙げられる。

光重合開始剤の使用量は、光学異方性層塗布液の固形分の 0.01~20 質量%であることが好ましく、0.5~5 質量%であることがさらに好ましい。

重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $10\text{ mJ} \sim 50\text{ J} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $50\text{ mJ} \sim 800\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。また、雰囲気中の酸素濃度は重合度に関与するため、空气中で所望の重合度に達しない場合には、窒素置換等の方法により酸素濃度を低下させることが好ましい。好ましい酸素濃度としては、10%以下が好ましく、7%以下がさらに好ましく、3%以下が最も好ましい。

【0065】

[重合性モノマー]

本発明で使用する重合性モノマーとしては、液晶化合物と相溶性を有し、液晶化合物の傾斜角変化や配向阻害を著しく引き起こさない限り、特に限定はない。これらの中では重合活性なエチレン性不飽和基、例えばビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基などを有する化合物が好ましく用いられる。

上記重合性モノマーの添加量は、液晶化合物に対して一般に 0.5~50 質量%の範囲にあり、1~30 質量%の範囲にあることが好ましい。また反応性官能基数が 2 以上のモノマーを用いると、配向膜と光学異方性層間の密着性を高める効果が期待できるため、特に好ましい。

【0066】

[塗布溶剤]

二軸性液晶組成物の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N,N-ジメチルホルムアミド)、スル

ホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、トルエン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライド、エステル及びケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0067】

[塗布方式]

光学異方性層は、上記溶媒を用いて二軸性液晶組成物の塗布液を調製し、配向膜上に塗布し、二軸性液晶化合物を配向処理することで形成する。塗布液の塗布は、公知の方法（例えば、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0068】

[配向膜]

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ステアрил酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

配向膜上に設けられる光学異方性層の二軸性液晶化合物に所望の配向を付与できるのであれば、配向膜としてはどのような層でもよいが、本発明においては、ラビング処理もしくは、光照射により形成される配向膜が好ましい。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、一般にはポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に数回擦ることにより実施することができるが、特に本発明では液晶便覧(丸善(株))に記載されている方法により行うことが好ましい。配向膜の厚さは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

配向膜に用いられるポリマーは、多数の文献に記載があり、多数の市販品を手することができる。本発明の位相差板に用いられる配向膜は、ポリビニルアルコール及びその誘導体が好ましく用いられる。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。配向膜については、ディスコティック液晶に用いられている配向膜を二軸性液晶の配向膜として用いることができる。そのような配向膜としては、W O 0 1 / 8 8 5 7 4 A 1 号公報の 4 3 頁 2 4 行～4 9 頁 8 行の記載を参照することができる。

【0069】

(配向膜のラビング密度)

配向膜のラビング密度と配向膜界面での液晶化合物のプレチルト角との間には、ラビング密度を高くするとプレチルト角は小さくなり、ラビング密度を低くするとプレチルト角は大きくなる関係があるので、配向膜のラビング密度を変えることで、プレチルト角の調整をすることができる。

配向膜のラビング密度を変える方法としては、液晶便覧（丸善（株））に記載されている方法を用いることができる。ラビング密度（L）は式（A）で定量化されている。

$$\text{式 (A)} \quad L = N l (1 + 2 \pi r n / 60 v)$$

式（A）中、Nはラビング回数、lはラビングローラーの接触長、rはローラーの半径、nはローラーの回転数（rpm）、vはステージ移動速度（秒速）である。

ラビング密度を高くするためには、ラビング回数を増やす、ラビングローラーの接触長を長く、ローラーの半径を大きく、ローラーの回転数を大きく、ステージ移動速度を遅くすればよく、一方、ラビング密度を低くするためには、この逆にすればよい。

【0070】

[透明支持体]

本発明の位相差板の透明支持体としては、主に光学的等方性で、光透過率が80%以上であれば、特に材料の制限はないが、ポリマーフィルムが好ましい。

ポリマーの具体例として、セルロースエステル類（例、セルロースジアセター

ト、セルローストリアセテート)、ノルボルネン系ポリマー、ポリ(メタ)アクリレートエステル類のフィルムなどを挙げることができ、多くの市販のポリマーを好適に用いることが可能である。このうち、光学性能の観点からセルロースエステル類が好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下脂肪酸で、炭素原子数は、2(セルロースアセテート)、3(セルロースプロピオネート)又は4(セルロースブチレート)であることが好ましい。セルローストリアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。また、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような複屈折の発現しやすいポリマーであってもWO00/26705号明細書に記載の分子を修飾することで該発現性を低下させたものを用いることもできる。

【0071】

以下、透明支持体として好ましく使用されるセルロースエステル(特に、セルロース)について詳述する。

セルロースエステルとしては、酢化度が55.0~62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。特に酢化度が57.0~62.0%であることが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM D-817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定及び計算に従う。

セルロースエステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるMw/Mn(Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては、1.0~1.7であることが好ましく、1.3~1.65であることがさらに好ましく、1.4~1.6であることが最も好ましい。

セルロースエステルでは、セルロースの2位、3位、6位の水酸基が全体の置換度の1/3ずつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さ

くなる傾向がある。セルロースの6位水酸基の置換度が、2位、3位に比べて多いほうが好ましい。全体の置換度に対して6位の水酸基が30%以上40%以下でアシル基で置換されていることが好ましく、さらには31%以上、特に32%以上であることが好ましい。6位の置換度は、0.88以上であることが好ましい。6位水酸基は、アセチル基以外に炭素数3以上のアシル基（例、プロピオニル、ブチリル、バレロイル、ベンゾイル、アクリロイル）で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求めることができる。6位水酸基の置換度が高いセルロースエステルは、特開平11-5851号公報の段落番号0043～0044に記載の合成例1、段落番号0048～0049に記載の合成例2、段落番号0051～0052に記載の合成例3の方法を参照して合成することができる。

【0072】

透明支持体として用いるポリマーフィルム、特にセルロースアセテートフィルムは、レターデーションを調整するために、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することも可能である。このようなレターデーション上昇剤を使用する場合、レターデーション上昇剤は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲で使用する。レターデーション上昇剤は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.05～15質量部の範囲で使用するが好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用するがさらに好ましい。2種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。

芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0073】

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ

原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環及び1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

【0074】

芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であることが最も好ましい。

二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合及び(c) 連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。このようなレターデーション上昇剤についてはWO01/88574A1、WO00/2619A1、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、特願2002-70009号明細書等に記載されている。

【0075】

セルロースアセテートフィルムは、調製されたセルロースアセテート溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法によりを製造することが好ましい。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加してもよい。

ドープは、ドラム又はバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18～35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延及び乾燥方法については、米国特許2

336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

ドープは、表面温度が10℃以下のドラム又はバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラム又はバンドから剥ぎ取り、さらに100℃から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラム又はバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0076】

調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて、ドープを2層以上流延することによりフィルム化することもできる。ドープは、ドラム又はバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

複数のセルロースアセテート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔をおいて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて、それらを積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、及び特開平11-198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによりフィルム化してもよい。例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、及び特開平6-134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56-162617号公報に記載の、高粘度セルロースアセテート溶液の流れを

低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、高粘度及び低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルムの流延方法を用いてもよい。

【0077】

セルロースアセテートフィルムは、さらに延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、0～100%の範囲にあることが好ましい。本発明のセルロースアセテートフィルムを延伸する場合には、テンター延伸が好ましく使用され、遅相軸を高精度に制御するために、左右のテンタークリップ速度、離脱タイミング等の差をできる限り小さくすることが好ましい。

【0078】

セルロースエステルフィルムには、機械的物性を改良するため、又は乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステル又はカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート（TPP）及びトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）及びジ-2-エチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）及びO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEP及びDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1～25質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがさらに好ましく、3～15質量%であることが最も好ましい。

【0079】

セルロースエステルフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化物分

解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-197073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01~1質量%であることが好ましく、0.01~0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(滲み出し)が認められる場合がある。

特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を挙げることができる。紫外線防止剤については、特開平7-11056号公報に記載がある。

【0080】

セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理又は紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。

フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を T_g (ガラス転移温度)以下、具体的には150℃以下とすることが好ましい。

【0081】

セルロースアセテートフィルムの表面処理は、配向膜などとの接着性の観点から、酸処理又はアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

以下、アルカリ鹸化処理を例に、具体的に説明する。

アルカリ鹸化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。水酸化イオンの規定濃度は、0.1~3.0Nの範囲にあることが好ましく、0.5~2.0Nの範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温~90℃の

範囲にあることが好ましく、40～70℃の範囲にあることがさらに好ましい。

【0082】

また、セルロースアセテートフィルムの表面エネルギーは55 mN/m以上であることが好ましく、60～75 mN/mの範囲にあることがさらに好ましい。

表面エネルギーは、前述した光学異方性層の表面エネルギーの算出方法と同様な方法により求めることができる。

【0083】

セルロースアセテートフィルムの厚さは、通常5～500 μm の範囲が好ましく、20～250 μm の範囲が好ましく、30～180 μm の範囲がより好ましく、30～110 μm の範囲が特に好ましい。

【0084】

[位相差板の用途]

本発明の位相差板は、偏光膜と組み合わせて楕円偏光板の用途に供することができる。さらに、透過型液晶表示装置に、偏光膜と組み合わせて適用することにより、視野角の拡大に寄与する。

以下に、本発明の位相差板を利用した楕円偏光板及び液晶表示装置について説明する。

【0085】

[楕円偏光板]

本発明の位相差板と偏光膜を積層することによって楕円偏光板を作製することができる。本発明の位相差板を利用することにより、液晶表示装置の視野角を拡大しうる楕円偏光板を提供することができる。

前記偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜及び染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。

【0086】

偏光膜は位相差板の光学異方性層側に積層する。偏光膜の位相差板を積層した側と反対側の面に透明保護膜を形成することが好ましい。透明保護膜は、光透過

率が80%以上であるのが好ましい。透明保護膜としては、一般にセルロースエステルフィルム、好ましくはトリアセチルセルロースフィルムが用いられる。セルロースエステルフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明保護膜の厚さは、20～500 μ mであることが好ましく、50～200 μ mであることがさらに好ましい。

【0087】

[液晶表示装置]

本発明の位相差板の利用により、視野角が拡大された液晶表示装置を提供することができる。TNモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモード又はFLCモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平10-54982号公報に記載がある。さらに、OCBモード又はHANモードの液晶セル用光学補償シートは、米国特許5805253号明細書及び国際公開WO96/37804号公報に記載がある。さらにまた、STNモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平9-26572号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用光学補償シートは、特許番号第2866372号公報に記載がある。

【0088】

本発明において、前記記載の公報を参考にして各種のモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）を作製することができる。本発明の位相差板は、TN（Twisted Nematic）、IPS（In-Plane Switching）、FLC（Ferroelectric Liquid Crystal）、OCB（Optically Compensatory Bend）、STN（Super Twisted Nematic）、VA（Vertically Aligned）及びHAN（Hybrid Aligned Nematic）モードのような様々な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。

液晶表示装置は、液晶セル、偏光素子及び位相差板（光学補償シート）からなる。偏光素子は、一般に偏光膜と保護膜からなる。偏光膜と保護膜については、上記楕円偏光で説明したものをを用いることができる。

【0089】

【実施例】

以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0090】**[実施例1] 屈折率制御剤の効果**

(液晶組成物の調製)

二軸性液晶化合物 (m-3) 1 g と屈折率制御剤 (I-1) 0.2 g をアセトンに溶解後、アセトンを減圧下で除き、二軸性液晶組成物を得る。

【0091】

(二軸性の確認)

この二軸性液晶組成物を、ラビング方向がアンチパラレルに組まれた配向セルに入れ、液晶温度で偏光顕微鏡下、コノスコープ観察を行う。また、上記二軸性液晶化合物 (m-3) のみをアンチパラレルに組まれた配向セルに入れ、液晶温度で偏光顕微鏡下、コノスコープ観察を行い、この両者から得られる模様を比較すると二軸性に差があることが確認でき、その関係は、 $(n_x - n_y) / (n_y - n_z) > (n_{x0} - n_{y0}) / (n_{y0} - n_{z0})$ であることが分かる。

【0092】**[実施例2] 位相差板の作製**

(透明支持体の作製)

下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱攪拌して、セルロースアセテート溶液 (ドーブ) を調製する。

【0093】

(セルロースアセテート溶液組成)

| | |
|-----------------------|------------|
| 酢化度 60.9% のセルロースアセテート | 100 質量部 |
| トリフェニルホスフェート | 6.5 質量部 |
| ビフェニルジフェニルホスフェート | 5.2 質量部 |
| 下記のレターデーション上昇剤 (1) | 0.1 質量部 |
| 下記のレターデーション上昇剤 (2) | 0.2 質量部 |
| メチレンクロライド | 310.25 質量部 |

メタノール

54.75質量部

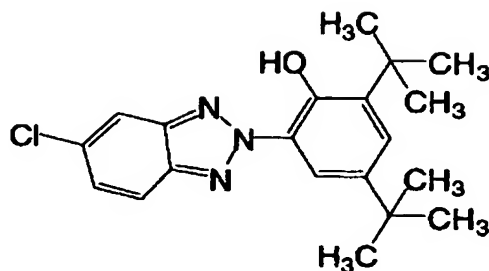
1-ブタノール

10.95質量部

【0094】

【化17】

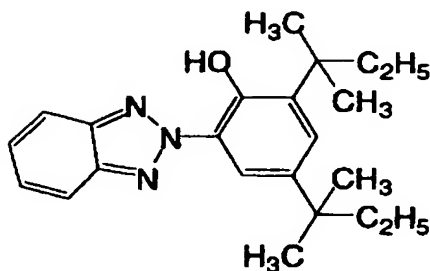
レターデーション上昇剤(1)



【0095】

【化18】

レターデーション上昇剤(2)



【0096】

上記ドープを流延口から0℃に冷却したドラム上に流延する。溶媒含有率70質量%の状態で剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をピンテンターで固定し、溶媒含有率が3～5質量%の領域で、幅方向（長手方向に垂直な方向）の延伸率が3%となる間隔を保ちつつ乾燥する。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、120℃を越える領域で長手方向の延伸率が実質0%、（剥ぎ取り時に長手方向に4%延伸することを考慮して）幅方向の延伸率と機械方向の延伸率との比が0.75となるように調整して、厚さ100μmのセルロースアセテートフィルムを作製する。作製したフィルムのレターデーション

を波長 632.8 nm で測定したところ、厚み方向のレターデーションが 40 nm、面内のレターデーションが 4 nm である。作製したセルロースアセテートフィルムを透明支持体として用いる。

【0097】

(第1下塗り層の形成)

透明支持体の上に、下記の組成の塗布液を 28 ml/m² 塗布し、乾燥して、第1下塗り層を形成する。

【0098】

(第1下塗り層塗布液組成)

| | |
|-----------|----------|
| ゼラチン | 5.42 質量部 |
| ホルムアルデヒド | 1.36 質量部 |
| サリチル酸 | 1.60 質量部 |
| アセトン | 391 質量部 |
| メタノール | 158 質量部 |
| メチレンクロライド | 406 質量部 |
| 水 | 12 質量部 |

【0099】

(第2下塗り層の形成)

第1下塗り層の上に、下記の組成の塗布液を 7 ml/m² 塗布し、乾燥して、第2下塗り層を形成する。

【0100】

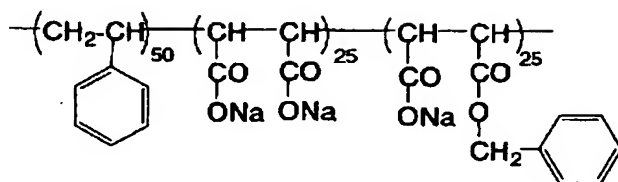
(第2下塗り層塗布液組成)

| | |
|---------------|----------|
| 下記のアニオン性ポリマー | 0.79 質量部 |
| クエン酸モノエチルエステル | 10.1 質量部 |
| アセトン | 200 質量部 |
| メタノール | 877 質量部 |
| 水 | 40.5 質量部 |

【0101】

【化 19】

アニオン性ポリマー



【0102】

(バック層の形成)

透明支持体の反対側の面に、下記の組成の塗布液を 25 ml/m^2 塗布し、乾燥して、バック層を形成する。

【0103】

(バック層塗布液組成)

| | |
|--------------------------------------|----------|
| 酢化度 55% のセルロースジアセテート | 6.56 質量部 |
| シリカ系マツト剤 (平均粒子サイズ: $1 \mu\text{m}$) | 0.65 質量部 |
| アセトン | 67.9 質量部 |
| メタノール | 10.4 質量部 |

【0104】

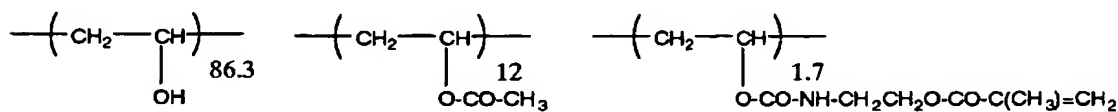
(配向膜の形成)

下記変性ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒド (変性ポリビニルアルコールの 5 質量%) とを、メタノール/水の混合溶媒 (容積比 = 20/80) に溶解して、5 質量% の溶液を調製する。

【0105】

【化 20】

変性ポリビニルアルコール



【0106】

この溶液を、第2下塗り層の上に塗布し、100℃の温風で120秒間乾燥した後、ラビング処理を行い配向膜層を形成する。得られた配向膜層の膜厚は0.5 μmである。配向膜のラビング方向は、透明支持体の流延方向と平行である。

【0107】

(光学異方性層の形成)

上記の通り作製したラビング処理した配向膜上に、下記の組成を有する光学異方性層塗布液を、#4のワイヤーバーを用いて塗布する。

【0108】

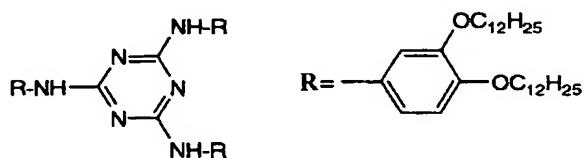
(光学異方性層塗布液)

| | | |
|--------------------------|-------|--------|
| 二軸性液晶性化合物 | m-3 | 100質量部 |
| 屈折率制御剤 | I-1 | 20質量部 |
| 下記空気界面配向制御剤 | V-(1) | 0.2質量部 |
| 下記の光重合開始剤 | HJ-1 | 2.0質量部 |
| Lucirin TPO-L (BASF社(製)) | | 2.0質量部 |
| メチルエチルケトン | | 300質量部 |

【0109】

【化21】

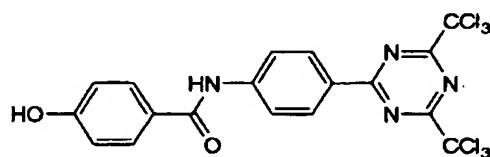
空気界面配向制御剤 V-(1)



【0110】

【化22】

光重合開始剤 HJ-1



【0111】

上記の光学異方性層を塗布したフィルムを、60℃の恒温槽中に入れ、約20秒間かけてフィルム温度が50℃になるまで加熱し、そのまま1分間保持した後、次いで、酸素濃度2%の60℃の恒温槽に入れ、30秒後に600mJ/cm²の紫外線を照射して光学異方性層の配向状態を固定する。その後、室温まで放冷して、位相差板を作製する。光学異方性層の厚さは1.82μmである。

得られる位相差板の光学異方性層における二軸性の判断と傾斜角の判断を自由台座を備えた偏光顕微鏡で行うと、光学異方性層が二軸性を示すこと、そして最も屈折率が小さい方向が透明支持体の法線方向とほぼ一致し、且つその方向が透明支持体の厚さ方向でほとんど変化しないことが確認できる。

【0112】

【発明の効果】

本発明によれば、二軸液晶組成物の3軸方向の屈折率を、二軸性液晶化合物を変えることなく任意に制御できる二軸液晶組成物を提供できる。さらに、本発明によれば、3軸方向の屈折率を制御した二軸液晶組成物を用いた重合物、位相差板及び楕円偏光板を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 位相差板の作製に非常に有用で、3軸方向の屈折率が制御された二軸性液晶組成物を提供すること。該二軸性液晶組成物から得られる重合物、並びに該二軸性液晶組成物を用いた位相差板及び楕円偏光板を提供すること。

【解決手段】 二軸性液晶化合物と屈折率制御剤を含む二軸性液晶組成物であって、二軸性液晶組成物の3軸方向の屈折率を大きい順に n_x 、 n_y 、 n_z とし、二軸性液晶組成物から屈折率制御剤を除外して得られる二軸性組成物の3軸方向の屈折率を大きい順に n_{x0} 、 n_{y0} 、 n_{z0} としたとき、下記式 (I) を満足することを特徴とする二軸性液晶組成物。

式 (I)

$$(n_x - n_y) / (n_y - n_z) > (n_{x0} - n_{y0}) / (n_{y0} - n_{z0})$$

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 0 3 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |